

**110**

**ENCONTRO  
ANUAL  
DA SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUIMICA**



**ACTAS**

**Laboratório Nacional de Engenharia Civil  
Lisboa, 12 a 15 de Dezembro de 1988**

**Volume I**

O PRODUTO VISCOSIDADE DENSIDADE EM MISTURAS  
NAFTA+DIÓXIDO DE CARBONO  
EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

U.V. MARDOLCAR, P.J. SOUSA FIALHO, F.J. VIEIRA DOS SANTOS  
C.A. NIETO DE CASTRO

Centro de Quimica Estrutural, Complexo I  
IST, 1096 Lisboa Codex, Portugal

Número de Pág.: 7

Número de Tab.: 0

Número de Fig.: 7

---

Comunicação apresentada no XI Encontro da Sociedade Portuguesa de Quimica,  
Dezembro de 1988.

## RESUMO:

Efectuou-se um estudo de viabilidade da medida do produto viscosidade( $\eta$ ) densidade( $\rho$ ) de misturas NAFTA+CO<sub>2</sub> em condições supercríticas do dióxido de carbono com um viscosímetro de cristal de quartzo em vibração torsional, para uma gama de temperaturas entre ( 40<sup>o</sup>-60<sup>o</sup>C ) e pressões até 12MPa.

Foram efectuadas medidas para o CO<sub>2</sub> puro e a mistura NAFTA+CO<sub>2</sub> a 40<sup>o</sup>C e a pressões que atingiram os 9 MPa.

Foi assim possível tirar algumas conclusões acerca do sistema de trabalho, NAFTA+CO<sub>2</sub>, que sugerem modificações da célula de medida, tendo-se provado no entanto que o método de medida aplicado, sob a forma relativa, é um bom método para medir a viscosidade da mistura, desde que a densidade seja conhecida.

## INTRODUÇÃO:

A recuperação de lençóis de petróleo até aqui pouco rentáveis, tornou-se viável do ponto de vista económico nos últimos anos, tendo-se desenvolvido as técnicas da "Enhanced-Oil Recovery". O projecto tecnológico das estações de bombagem e circulação em unidades de extracção que utilizam como solvente o dióxido de carbono supercritico necessita de dados experimentais de viscosidade de misturas  $\text{CO}_2$ +NAFTA para temperaturas supercriticas ( $>35^\circ\text{C}$ ) e pressões elevadas ( $>3\text{MPa}$ ).

Nesse sentido pertendeu-se com este trabalho efectuar um estudo de viabilidade do método de medida, o cristal de quartzo em oscilação torsional, bem como tentar tirar algum conhecimento acerca do sistema NAFTA+ $\text{CO}_2$  nas condições desejadas.

Os lençóis de NAFTA sobrenadam normalmente água e a sua extracção pode conceber-se segundo o esquema da figura 1.

A injeccção de dióxido de carbono supercritico no seio do lençol de NAFTA através da conduta A, vai provocar a solubilização da mesma, o que possibilita a sua sucção pela conduta B e posterior expansão no reservatório C. Este abaixamento de pressão provoca a insolubilização da NAFTA no  $\text{CO}_2$ , que se vai depositar e pode posteriormente ser armazenado. O processo permite ainda a reciclagem do dióxido de carbono que como solvente, não se gasta.

O dimensionamento das estações de bombagem e das condutas necessita do conhecimento da viscosidade desta mistura.

Atendendo a que dos processos de medida de viscosidade a alta pressão, o viscosímetro de cristal de quartzo em vibração torsional reúne as melhores condições para estas medidas, projectou-se uma célula para efectuar a medida do produto  $\eta\rho$  de misturas  $\text{CO}_2$ +NAFTA para temperaturas supercriticas do dióxido de carbono.

O diagrama da instalação projectada e construída tendo em vista efectuar estas medidas está representada na figura 2.

Na figura 3 apresenta-se em corte parcial o vaso de pressão e célula utilizados nas medidas.

O vaso de pressão foi projectado para a pressão máxima de 12MPa. Foi construído em aço inoxidável AISI 316 e a vedação foi efectuada com um "o'ring" de "viton". O aperto da tampa(10) é efectuado por meio de seis parafusos de aço inoxidável M6. A tampa superior(9) possui também uma rosca fina.

A célula que contém o cristal(2) é constituída por 4 lâminas de aço(12) ou electrodos de suporte e duas peças cilíndricas de "teflon"(11).

A fixação do cristal é efectuada por 4 parafusos M3 de rosca cónica.

O cristal de quartzo utilizado não se encontrava nas condições ideais, pelo que o método foi utilizado sob a forma relativa.

#### TECNICA EXPERIMENTAL:

A operação do sistema esquematizado nas figuras 2 e 3 baseia-se no seguinte procedimento:

- 1 - Calibração do viscosímetro com dióxido de carbono puro.
- 2 - Enchimento da célula com uma mistura homogénea  $\text{CO}_2$ +NAFTA de composição desconhecida. Este enchimento implica a circulação através de NAFTA em regime estacionário de dióxido de carbono a uma pressão P e a uma temperatura T de trabalho. A homogenização é conseguida pela circulação do gás na célula mediante a actuação da bomba de circulação.
- 3 - Paragem da bomba de fluxo. Verificação da constância da temperatura.
- 4 - Medida da capacitância/condutância do cristal em função da frequência de excitação do cristal. Determinação da frequência de ressonância e de largura da banda.

## METODO DE MEDIDA:

Calibrou-se o sistema com  $\text{CO}_2$  puro, utilizando-se os valores tabelados de  $\eta$  e  $\rho$  retirados de Stephan et al.<sup>(1)</sup>

Segundo Mason<sup>(2)</sup> a resistência de ressonância do cristal num fluido,  $R_f$ , obedece à relação:

$$R_f = R_0 + K_1 (\pi\eta\rho f)^{0.5} \quad (1)$$

onde  $f$  é a frequência de ressonância do cristal no fluido e  $K_1$  e  $R_0$  são constantes de calibração.

Se utilizarmos a equação do metodo de medida absoluto, obtemos<sup>(3)</sup>

$$\eta\rho = A \cdot f \left( \frac{\Delta f}{f} - \frac{\Delta f_0}{f_0} \right)^2 \quad (2)$$

com  $A = \pi M^2/S^2$  e em que

$\eta$  = Viscosidade do fluido

$\rho$  = Massa especifica do fluido

$\Delta f_0$  = Largura da banda de ressonância no vacuo

$\Delta f$  = Largura da banda de ressonância no fluido

$M$  = Massa do cristal de quartzo

$S$  = Área superficial do cristal (ajustada de P e T)

A equação (2) pode rearranjar-se na forma:

$$\frac{\Delta f}{f} = D_0 + B \left( \frac{\eta\rho}{f} \right)^{0.5} \quad (3)$$

em que  $B = 1/A^{0.5}$  e  $D_0 = \Delta f_0/f_0$ , podem funcionar como constantes de calibração.

As figuras 4 e 5 mostram os resultados obtidos para o dióxido de carbono puro, tendo as constantes  $R_0$ ,  $K_1$ ,  $B$  e  $D_0$  sido determinadas por ajuste de mínimos quadraticos.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS:

Obtiveram-se os resultados que se apresentam na figura 6, que representa o produto  $\eta\rho$  em função da pressão para o dióxido de carbono puro e para a mistura  $\text{CO}_2$ +NAFTA a 320K.

#### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES:

O comportamento apresentado pela mistura não é o esperado para uma fase de vapor de  $\text{CO}_2$ +NAFTA supercrítica. A convergência para a curva de  $\text{CO}_2$  puro sugere a existência de um equilíbrio bifásico em que as medidas se efectuam na fase vapor e que a medida que a pressão aumenta, apresenta as características do  $\text{CO}_2$  puro numa zona supercrítica. Este facto, sugere que as medidas do produto  $\eta\rho$  não estão sendo efectuadas numa fase de vapor, como inicialmente se supunha, mas sim numa fase fluida supercrítica.

Monger<sup>[4]</sup>, estudou a solubilidade de algumas NAFTAS em  $\text{CO}_2$ , nomeadamente o comportamento fásico com o aumento de pressão. Os resultados obtidos para dois tipos de NAFTA apresentam-se na figura 7. Como se pode observar, da análise da figura, para pressões superiores a 5MPa a percentagem da fase de vapor é aproximadamente nula, o que nos permite confirmar a nossa hipótese das medidas estarem sendo efectuadas numa fase fluida e não de vapor.

Este facto leva-nos por conseguinte a concluir que, no presente trabalho, quando a pressão aumentava, e uma vez que a quantidade de NAFTA era mantida constante, enquanto coexistiam duas fases, a tendência do aumento de  $\eta\rho$  pode ser explicada devido ao facto de a medida ser efectuada preferencialmente na fase de vapor. O decrescimo verificado a partir de uma dada pressão, após passagem por um máximo, pode ser explicado por a medida se efectuar com o cristal imerso na fase fluida, e por conseguinte todo o acréscimo de  $\text{CO}_2$  ao sistema,  $\text{CO}_2$ +NAFTA, vai contribuir para diminuir a fracção molar da NAFTA, donde a aproximação do produto  $\eta\rho$  da mistura do valor de  $\eta\rho$  do  $\text{CO}_2$  puro.

Este trabalho preliminar sugere a necessidade de se efectuarem estudos detalhados do diagrama de fases da mistura  $\text{CO}_2$ +NAFTA e a necessidade de acoplar um densímetro de fluxo continuo a instalação para se obterem dados de densidade que permitam por sua vez extrair o valor da viscosidade. Este facto obrigara a reprojectar a célula de medida. Fica contudo aqui provado que o

viscosímetro de cristal de quartzo, embora a sua teoria ainda não esteja totalmente desenvolvida, é um bom método de medida relativa do produto viscosidade densidade de misturas  $\text{CO}_2$ +NAFTA sob pressão.

#### AGRADECIMENTOS:

Agradece-se ao Prof. D.Zudkevich o envio das amostras de NAFTAS para as medidas e ao Prof. M.Nunes da Ponte pelas suas valiosas sugestões.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] - STEPHAN, K.; LUCAS, K.  
"Viscosity of Dense Fluids", New York, Plenum Press, 1978
- [2] - MASON, W. P.; MURRAY HILL, N. J.  
Trans. ASME, 69, 359(1947)
- [3] - VIEIRA dos SANTOS, F. J.; NIETO de CASTRO, C. A.  
"Hightemp. Highpress.", 19, 65(1987)
- [4] - MONGER, T. G.  
Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1147(1987)

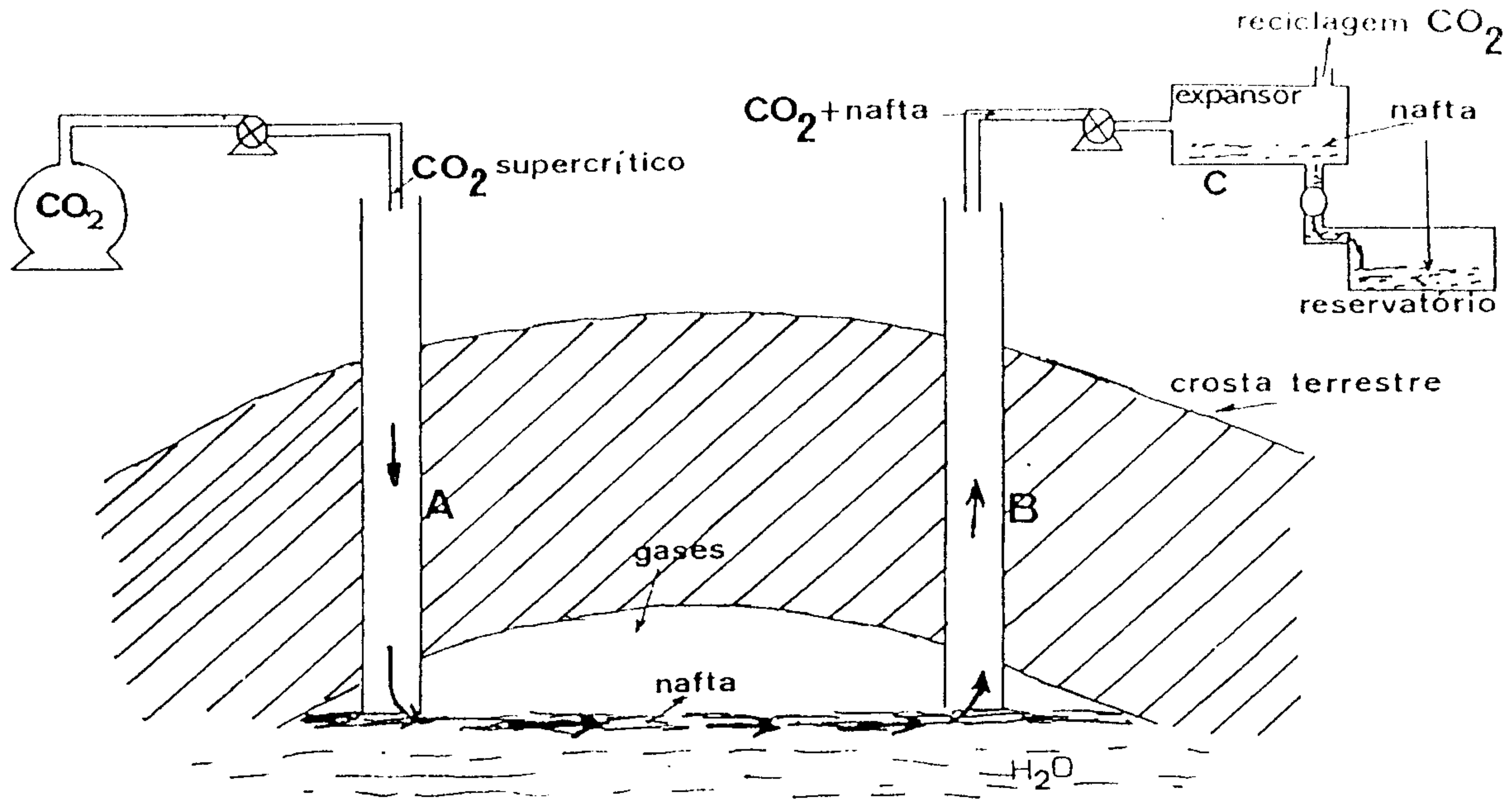
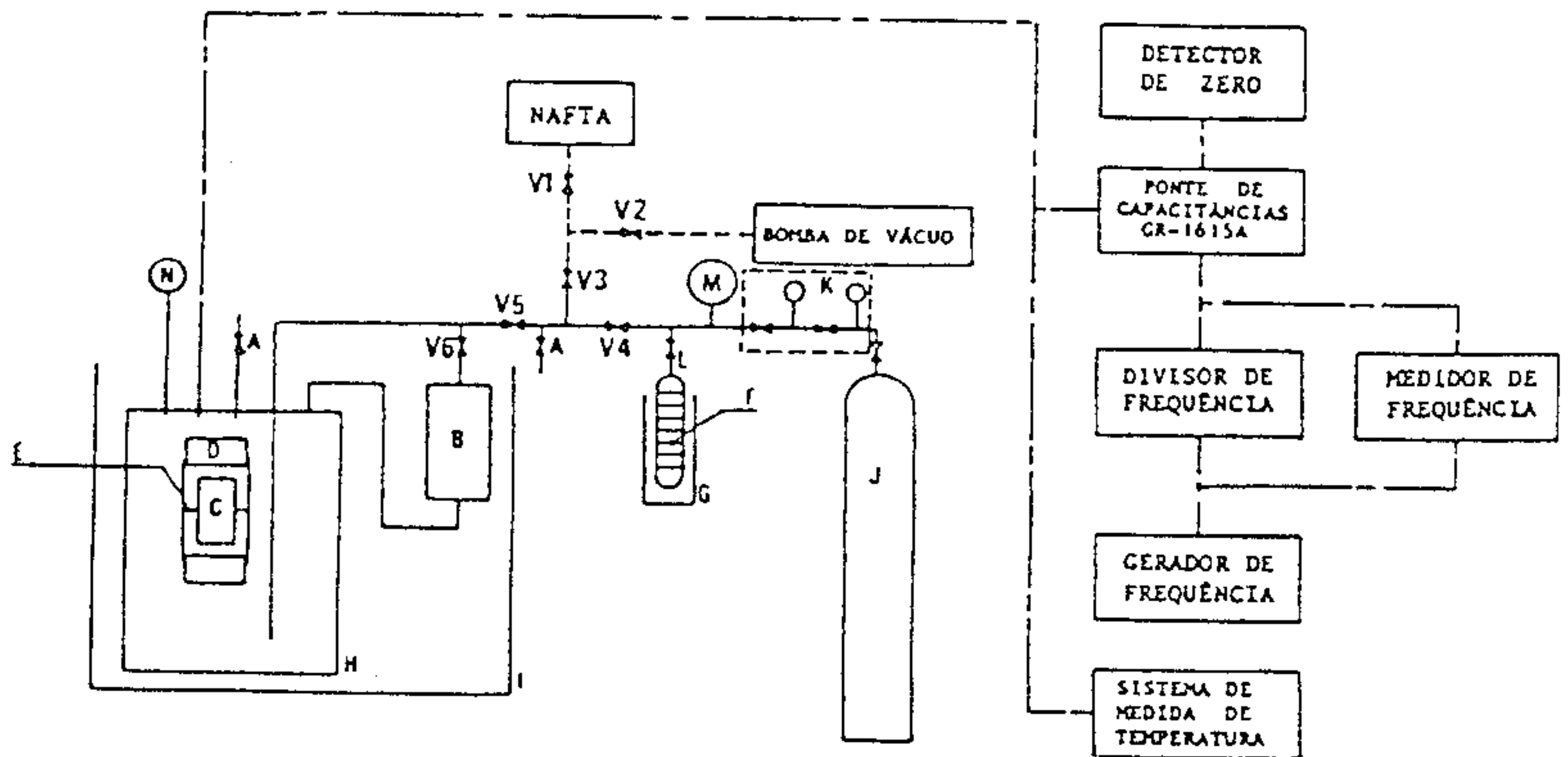


FIGURA 1

VISTA GLOBAL DO PROCESSO INDUSTRIAL DE EXTRAÇÃO DE LENÇÓIS DE PETRÓLEO UTILIZANDO A EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM CO<sub>2</sub>.

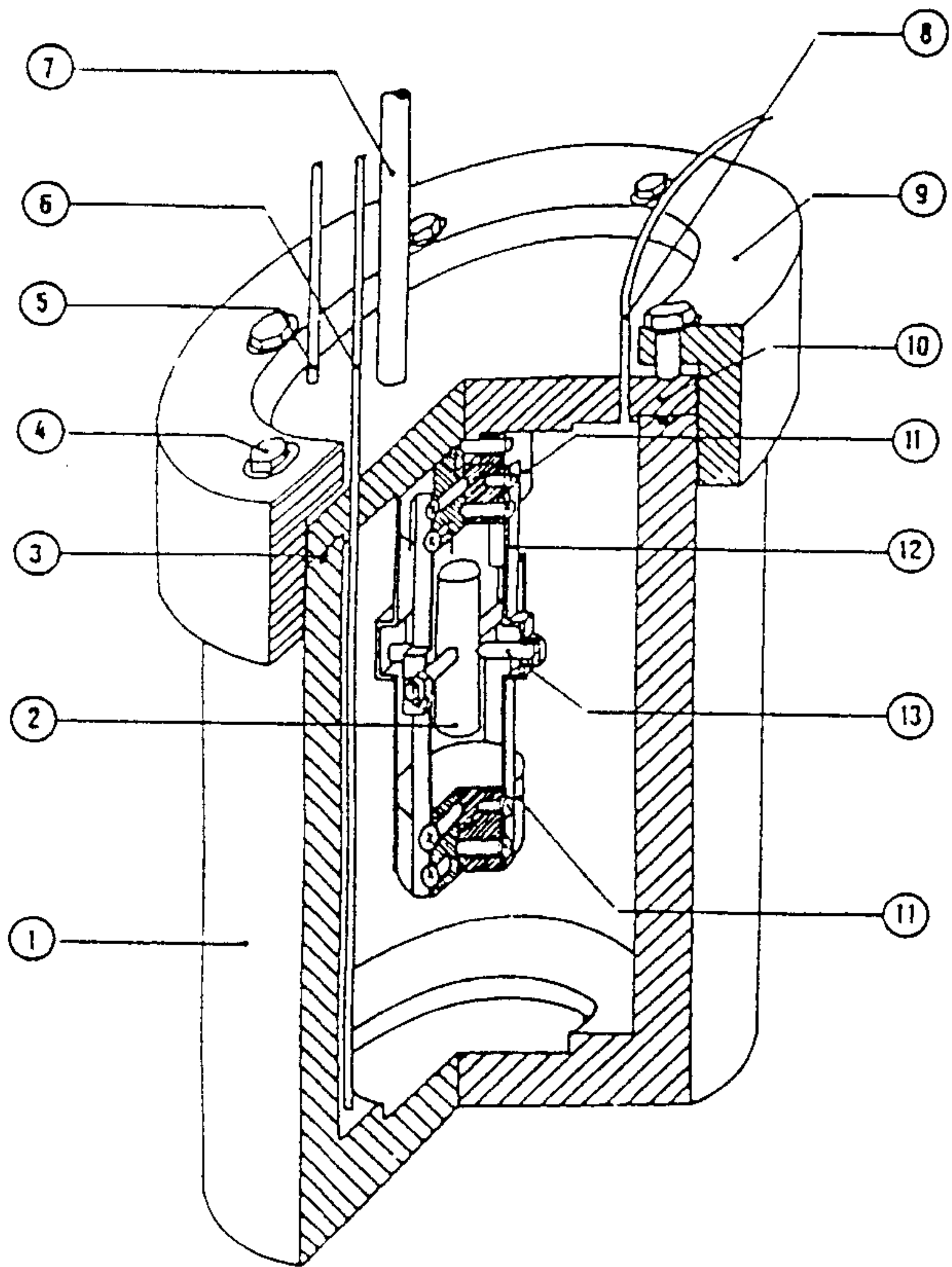


**FIGURA 2**

Esquema global da instalação de medida de

- A - Válvulas de escape
- B - Bomba de circulação
- C - Cristal
- D - Suporte do Cristal
- E - Contactos do Cristal
- F - Resistência de Aquecimento
- G - Termos de Azoto Liquido

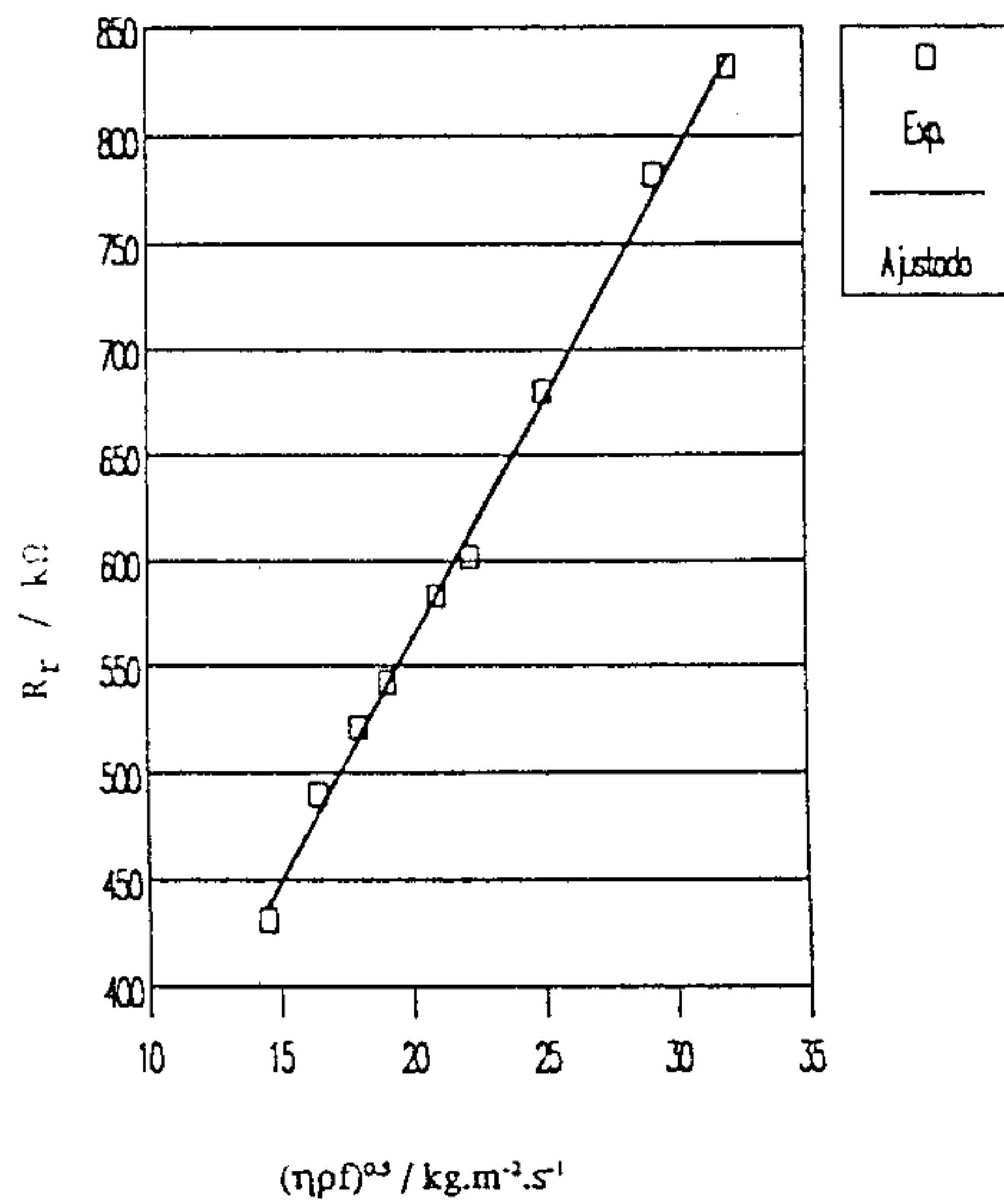
- H - Vaso de Pressão
- I - Banho Termostático
- J - Garrafa de Dióxido de Carbono
- K - Manoredutor
- L - Garrafa de Pressão
- M,N - Manómetros
- V<sub>i</sub> - Valvulas (i=1 a 6)



**FIGURA 3**

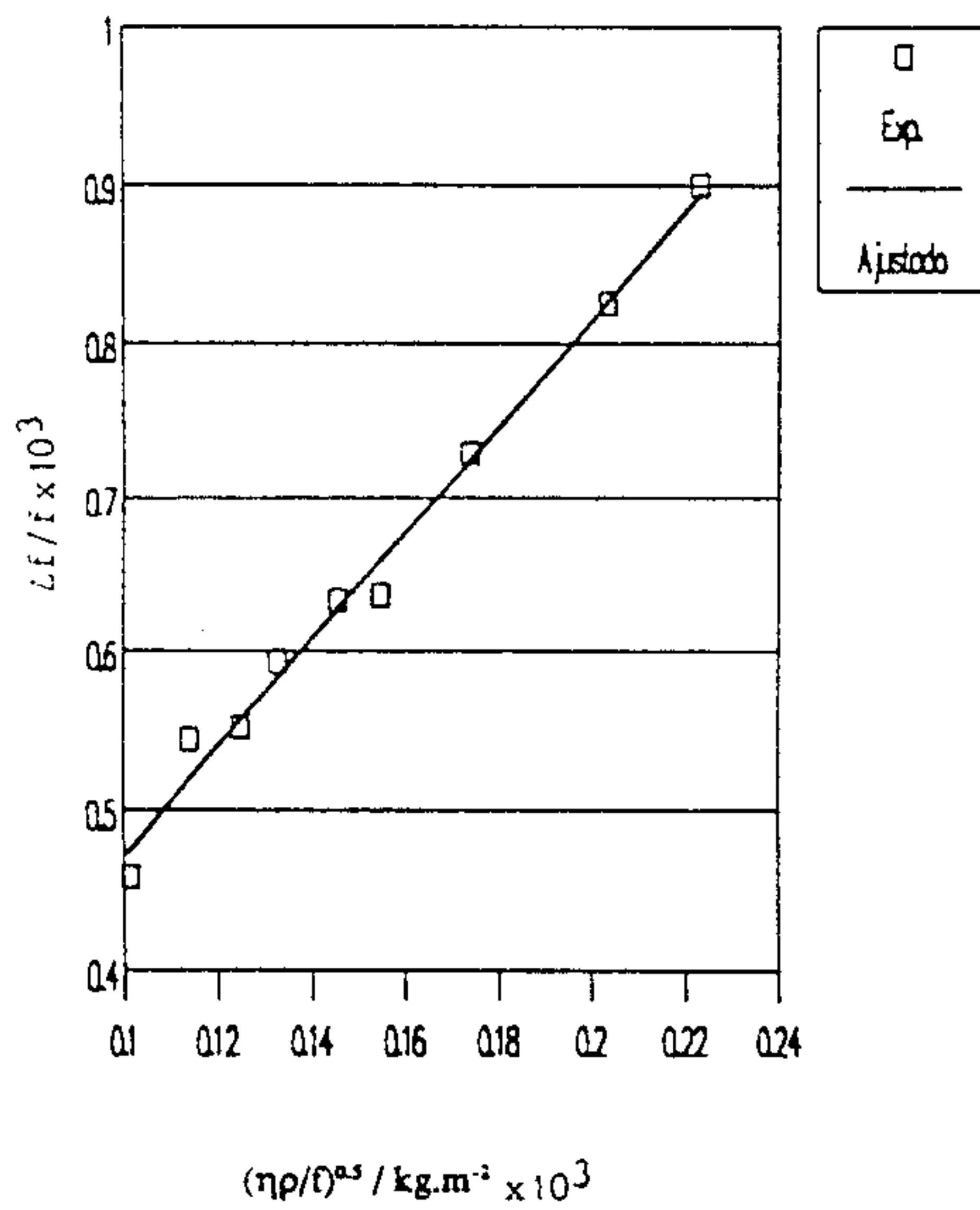
**Vaso de pressão**

- |                                          |                                                         |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1 - Vaso de pressão(Aço inox 316)        | 7 - Ligação ao manómetro                                |
| 2 - Cristal                              | 8 - Saída de escape                                     |
| 3 - Vedante de borracha                  | 9 - Tampa de aperto do vaso de pressão                  |
| 4 - Parafusos de aperto M6(6)            | 10 - Tampa do vaso de pressão                           |
| 5 - Tubo de saída do fluido para a bomba | 11 - Suportes de "Teflon"                               |
| 6 - Tubo de entrada do fluido            | 12 - Electrodo de suporte                               |
|                                          | 13 - Parafusos de suporte. Ligação eléctrica ao cristal |



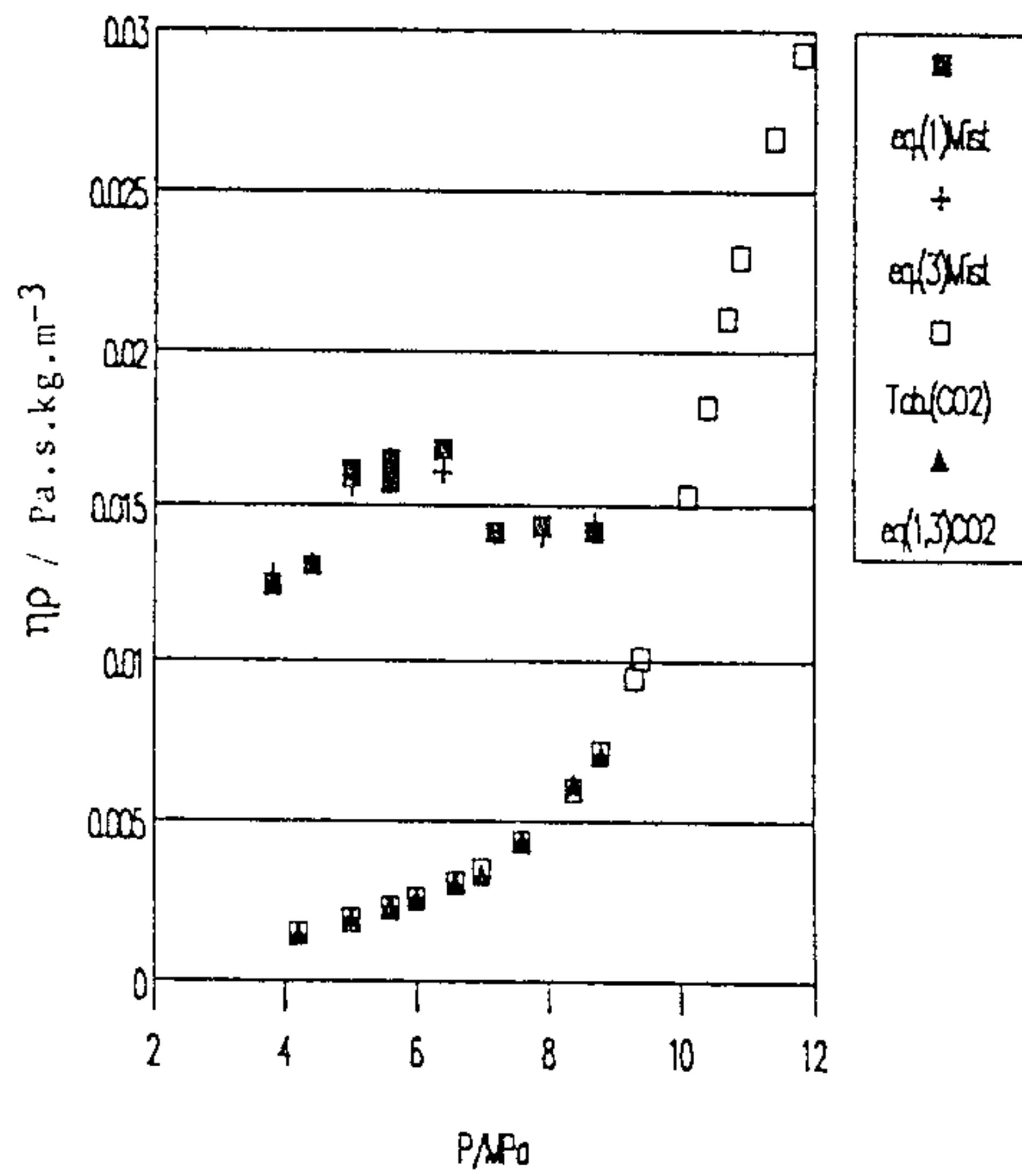
**FIGURA 4**

Representação gráfica da equação (1)



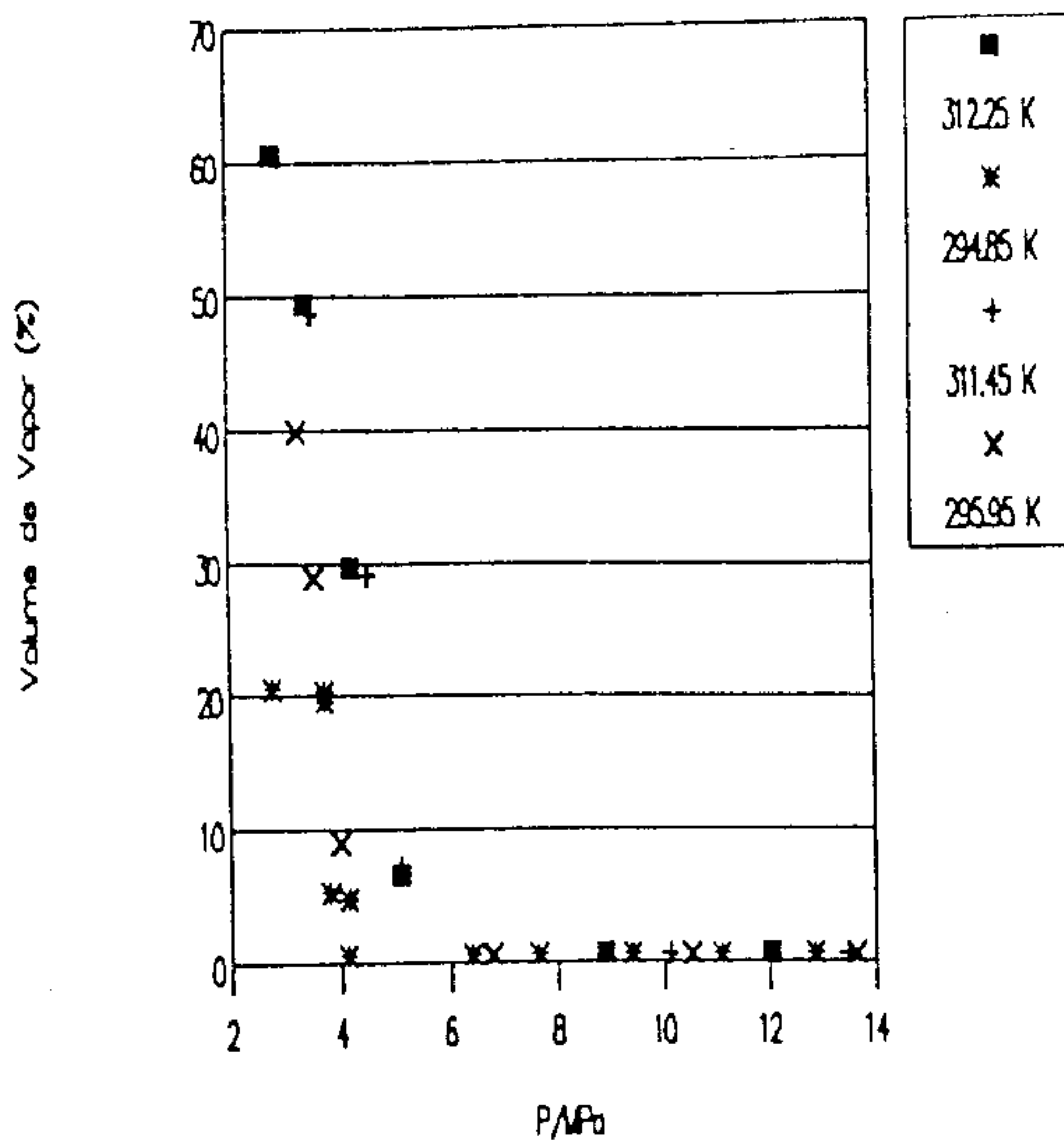
**FIGURA 5**

Representação gráfica da equação (3)



**FIGURA 6**

Gráfico de  $\eta_p$  em função da pressão para os fluídos de trabalho



**FIGURA 7**

Gráfico da variação percentual do volume de vapor com a pressão para duas misturas de NAFTA+CO<sub>2</sub>, a uma temperatura subcrítica e outra supercrítica.

- (1) Nafta recolhida em terras elevadas
- (2) Nafta recolhida em terras baixas